Über
Dimethylacridon (2,4) und Dimethylacridin (2,4).

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

OEFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 24. Februar 1894

von

Victor Kaufmann

aus Stuttgart.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. med. Erich Levy.
- Cand. phys. Friedrich Hamburger.
- Cand. phil. Lüppo Cramer.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Herrn Prof. Dr. Graebe

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

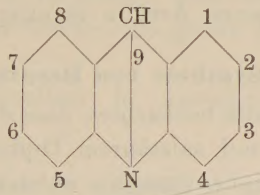
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0002

Einleitung.

Im Acridin können sowohl die Wasserstoff-Atome der Seitenringe als das des Mittelrings substituiert werden. Zur Ortsbestimmung empfiehlt sich (nach Graebe und Lagodzinski, Ann. 276, 35 u. ff.) eine Bezeichnung, die durch folgendes Schema ausgedrückt wird. Sie entspricht den Beschlüssen des Genfer Kongresses:



Vom Acridin leitet sich durch Oxydation das Acridon ab. Dasselbe entspricht einem Anthrachinon, in dem eine CO-Gruppe durch eine NH-Gruppe ersetzt ist.

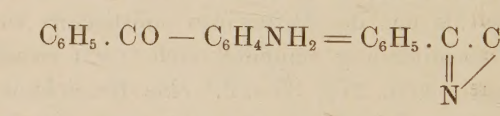
Bis vor Kurzem waren nur 4 synthetische Methoden zur Darstellung der Acridine bezw. Acridone und Derivate bekannt; als allgemeine Darstellungsmethode kam lediglich die von Bernthsen in Betracht. In neuester Zeit haben nun Graebe und Lagodzinski eine Synthese gefunden, die einer Verallgemeinerung fähig, sich insbesondere zur Darstellung der in den Seitenkernen substituierten Acridone und Acridine eignet.

Es erscheint zweckmässig, an dieser Stelle eine Zusammenstellung derjenigen Synthesen zu geben, die bis

jetzt vom Acridin, Acridon und ihren Derivaten ausgeführt wurden.

1. Synthese von Döbner und Weiss (1881).

Diese Darstellungsweise ist von geschichtlichem Interesse, insofern sie die erste Acridinsynthese bildet, Homologe oder Derivate sind nach derselben nicht dargestellt worden. Die Genannten erhielten durch Kondensation von Benzoanilin mit Chlorzink eine Nitrilbase, der sie folgende Konstitution zuschrieben:

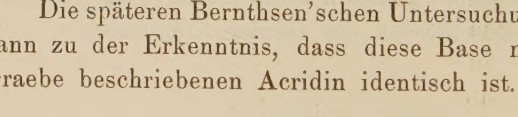


$$C_6H_5 . CO - C_6H_4NH_2 = C_6H_5 . C(=N) . C_6H_4 + H_2O$$

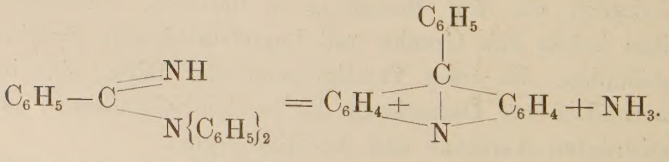
Die späteren Bernthsen'schen Untersuchungen führten dann zu der Erkenntnis, dass diese Base mit dem von Graebe beschriebenen Acridin identisch ist.

2. Synthese von Bernthsen.

Bernthsen hatte beobachtet, dass durch Kondensation von Benzonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 180° das Benzenylisodiphenylamidin entsteht; dieses lieferte bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakabspaltung eine Base, die er später als Phenylacridin erkannte:



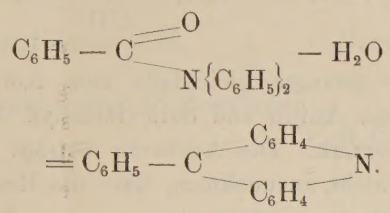
$$C_6H_5CN + NH\{C_6H_5\}_2\,HCl = C_6H_5-C(=NH)-N\{C_6H_5\}_2 + HCl$$



$$C_6H_5-C(=NH)-N\{C_6H_5\}_2 = C_6H_4(C_6H_5)-C(=N)-C_6H_4 + NH_3.$$

Er hielt es daher für wahrscheinlich, dass dieselbe Base aus Benzoyldiphenylamin durch Wasserabspaltung

entsteht. Diese Vermutung bestätigte er durch den Versuch:

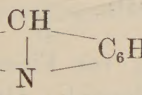


Als Kondensationsmittel wurde Chlorzink verwendet. Bald darauf stellte Bernthsen das Phenylacridin direkt aus Benzoësäure und Diphenylamin dar und O. Fischer erhielt aus Diphenylamin und Eisessig Methylacridin.

Damit war eine allgemeine Darstellungsmethode für Acridin gefunden, indem sowohl die Säure, als das Diphenylamin durch Homologe sich ersetzbar zeigten. Mit Hülfe derselben wurde eine ganze Reihe von Acridinen dargestellt.

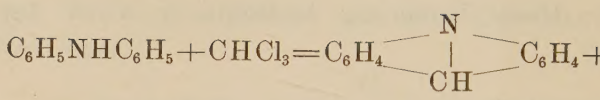
Ich führe dieselben in systematischer Reihenfolge auf:

Homologe Acridine mit Substituenten der Fettreihe.

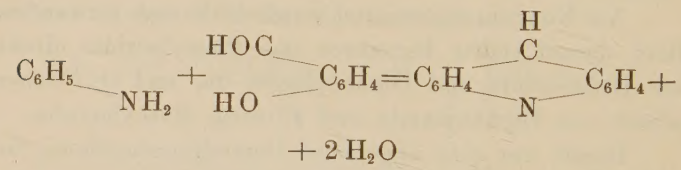
Acridin  stellte Bernthsen [1]) dar durch Wechselwirkung von Ameisensäure und Diphenylamin. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Graebe und Caro beschriebenen Acridin. Die Ausbeute war schlecht. Sie wurde nicht besser durch Anwendung von Oxalsäure statt Ameisensäure. Später verwandten Bernthsen und O. Fischer[2]) Chloroform an Stelle der letzteren. Die Ausbeute wurde dadurch etwas gesteigert.

[1]) B. 16. S. 767 u. Ann. 224. S. 1 u. ff.

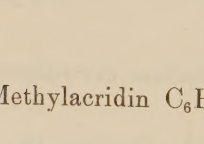
[2]) B. 17. S. 102.

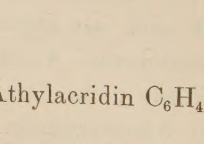


Möhlau[3]) gelangte gleichfalls zum Acridin durch Einwirkung von Anilin und Salicylaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink. Die Ausbeute beträgt nur 0,5 %. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die Reaktion nach der Gleichung:



erfolgt, sondern im Sinne der Bernthsen'schen Synthese verläuft unter Zerfall der Aldehyde in Benzol und Ameisensäure und Bildung geringer Mengen Diphenylamin.

9-Methylacridin  erhielt Bernthsen[4]) durch Einwirkung von Eisessig auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink. Gute Ausbeute.

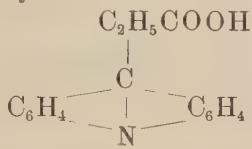
9-Äthylacridin  stellte Volpi[5]) durch Wechselwirkung von Propionsäure und Diphenylamin dar mittelst Zinkchlorid.

---

[3]) B. 19. S. 2452.
[4]) B. 16. S. 767 u. Ann. 224. S. 1 u. ff.
[5]) B. 23. S. 715.

9-Propylacridin C_6H_4 | C | C_6H_4 gewann er ebenso

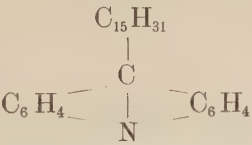
aus Buttersäure und Diphenylamin.



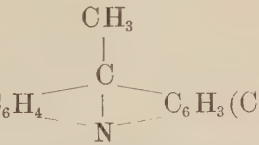
9-Acridylpropionsäure C_6H_4 | C | C_6H_4 erhielt er

durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Diphenylamin.

9-Butylacridin C_6H_4 | C | C_6H_4 stellte Bernthsen[6]) aus Valeriansäure, Diphenylamin vermittelst Chlorzink dar.



9-Pentadecylacridin C_6H_4 | C | C_6H_4 erhielt Volpi[7]) als Kondensationsprodukt der Palmitinsäure und des Diphenylamins.



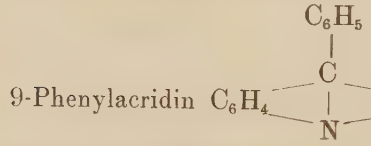
9,2-Dimethylacridin C_6H_4 | C | $C_6H_3(CH_3)$ gewann Boma[8]) aus Eisessig und Phenylparatoluidin.

---

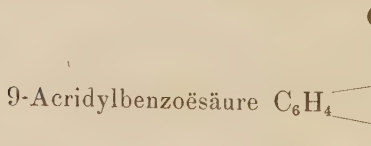
[6]) } Siehe Anm. 5.
[7]) }

[8]) Ann. 239. S. 60 u. B. 20. S. 371.

Homologe Acridine mit Substituenten der aromatischen Reihe.

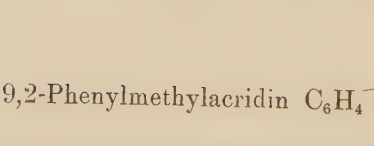


9-Phenylacridin stellte Bernthsen[6]) durch Wechselwirkung von Benzoësäure und Diphenylamin dar bei Gegenwart von Chlorzink.



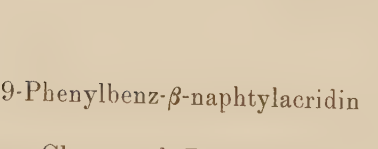
9-Acridylbenzoësäure erhielt Traube[9]) auf dieselbe Weise aus Phtalsäureanhydrid und Diphenylamin.

Homologe Acridine mit gemischten Substituenten.



9,2-Phenylmethylacridin gewann Boma durch Kondensation von Benzoësäure und Diphenylamin mittelst Chlorzink.

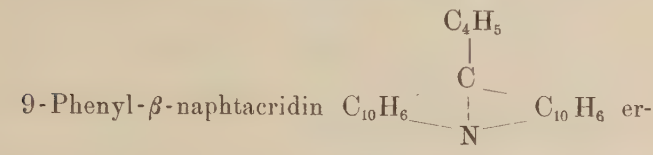
Acridine mit komplicierteren Seitenkernen.



9-Phenylbenz-β-naphtylacridin stellten Claus und Richter[10]) aus β-Naphtylphenylamin

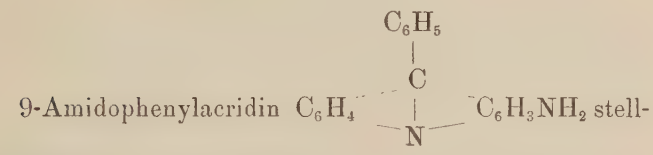
[6]) Siehe Anm. 4.
[9]) Ann. 224. S. 45.
[10]) B. 17. S. 1595.

und Benzoësäure dar unter Verwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel.

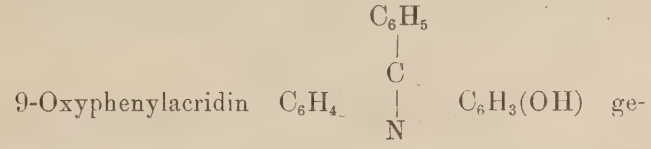


9-Phenyl-β-naphtacridin $C_{10}H_6$ $C_{10}H_6$ erhielten die Genannten auf dieselbe Weise aus Dinaphtylamin und Benzoësäure.

Amido- und Oxy-Acridine.



9-Amidophenylacridin C_6H_4 $C_6H_3NH_2$ stellten Hess und Bernthsen[11]) durch Kondensation von Amidodiphenylamin und Benzoësäure mit Chlorzink dar.

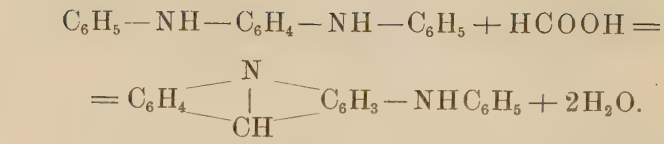


9-Oxyphenylacridin C_6H_4 $C_6H_3(OH)$ gewannen sie analog aus Oxydiphenylamin und Benzoësäure. Man kann es aber auch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr aus der Amidoverbindung herstellen.

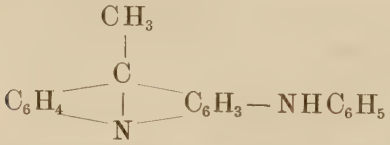
2-Anilidoacridin C_6H_4 $C_6H_3 - NHC_6H_5$ ist das von Bestorn und Curtmann[12]) erhaltene Kondensationsprodukt von Diphenylmetaphenylendiamin und Ameisensäure mit Chlorzink:

---

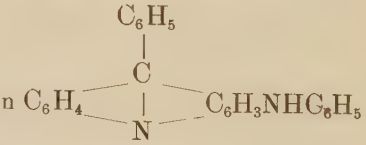
[11]) B. 18. S. 689.
[12]) B. 24. S. 2042.



9,2-Methylanilidoacridin



wurde auf dieselbe Weise aus Dimethyldiphenylmetaphenylendiamin erhalten (von den Genannten).

9,2-Phenylanilidoacridin 

stellten sie aus Dibenzoyldiphenylmetaphenylendiamin dar.

9,2-Anilidoacridylbenzoësäure

gewannen sie aus Phtalsäureanhydrid und Diphenylmetaphenylendiamin.

Die letzten 4 Acridine wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Rohr in die entsprechenden Oxyverbindungen übergeführt. So gelangte man noch zu:

9,2-Methyloxyacridin, 2-Oxyacridin,
9,2-Phenyloxyacridin und
2,9-Oxyacridylbenzoësäure.

3. Synthese von Graebe[13]).

Dieselbe hat zwar als Darstellungsmethode keine Bedeutung gewonnen, war jedoch zur Feststellung der Konstitution des Acridins von Wichtigkeit. Graebe erhielt die Base, als er o-Tolylanilin durch eine schwach rotglühende Röhre leitete.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}>C_6H_4 + 4\,H.$$

4. Synthese des Chrysanilins[14]) von O. Fischer und Körner.

Diese spezielle Synthese besteht in der Oxydation des salzsauren Orthodiparatriamidotriphenylmethans mit Arsensäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\-CH-\\|\\C_6H_5NH_2\end{matrix}-C_6H_4NH_2 + 2O =$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}N\\C\\|\\C_6H_5NH_2\end{matrix}>C_6H_3NH_2 + 2H_2O$$

Chrysanilin.

5. Synthese von Graebe und Lagodzinski[15]).

Graebe und Caro hatten durch Oxydation des Acridins mit Chromsäure und Eisessig einen Körper erhalten, in dem sie Acridon vermuteten. Die schwierige Reindarstellung des Körpers machte eine Entscheidung unmöglich.

---

[13]) B. 17. S. 1370.
[14]) Ann. 226. S. 186.
[15]) B. 25. S. 1733 u. Ann. 276. S. 35.

Graebe und Lagodzinski stellten sich daher die Aufgabe, das Acridon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ synthetisch darzustellen. Sie lösten dieselbe durch Kondensation der Phenylanthranilsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O.$$

Die Hauptschwierigkeit lag in der Gewinnung der Phenylanthranilsäure. Die Genannten benutzten hierzu die von Schöpf aus Nitroorthobrombenzoësäure und Anilin erhaltene Nitrodiphenylamincarbonsäure oder Nitrophenylanthranilsäure. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhielten sie die salzsaure Amidophenylanthranilsäure, aus der sie durch Diazotierung die Amidogruppe eliminierten.

Durch Reduktion mit Zinkstaub wird das Acridon in Acridin verwandelt.

Es war also eine Synthese der Acridine geschaffen, die es ermöglichte, die verschiedenen, im Benzol methylierten Acridine etc. darzustellen, indem man bei der Einwirkung der Brombenzoësäure auf Anilin dieses durch Homologe ersetzt. Kahn und Locher[16]) erhielten auf diese Weise das 2-Methylacridin und das 4-Methylacridin und die entsprechenden Acridone.

Es sei nicht verfehlt, darauf hinzuweisen, dass schon früher Jourdan[17]) einige Acridonderivate dargestellt hatte. Er reduzierte die Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure, die er durch Kondensation von Anthranilsäure und Chlordinitrobenzol erhalten hatte, mit Zinn und Salzsäure und erhielt dadurch unter glatter Abspaltung von Wasser eine Base, die er mit Diamidoacridinketon be-

[16]) Noch nicht veröffentlicht.
[17]) B. 18. S. 1445.

zeichnete, die aber nach Graebe 2,4-Diamidoacridon genannt werden müsste.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}+C_6H_3Cl(NO_2)_2=$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}+HCl.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}+8H=$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2+5H_2O.$$

Analog erhielt er aus Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure durch Reduktion Chlordiamidoacridon.

Durch direkte Kondensation von Dinitrodiphenylamincarbonsäure gelangte er zu Dinitroacridon und Chlordinitroacridon.

In neuester Zeit sind M. Schöpff[18]) noch mehrere Synthesen von Acridinderivaten gelungen. Durch Kondensation von Phenylanthranilsulfosäure mit konzentrierter Schwefelsäure gelangte er zur 2-Acridonsulfosäure. Ferner suchte er die Naphtylanthranilsäure darzustellen durch Erhitzen von Naphtol mit Acetanthranilsäure; dieselbe kondensiert sich jedoch im Augenblick der Bildung zu Naphtylacridon.

I. $$C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO-CH_3\\COOH\end{matrix}+C_{10}H_7OH=$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}NH\\COOH\end{matrix}C_{10}H_7+CH_3COOH.$$

II. $$C_6H_4<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\COOH\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_{10}H_6+H_2O.$$

[18]) B. 1892. S. 1980.

Die angegebene Reaktion, über die die Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, wird wohl zu einer allgemeinen Methode zur Herstellung homologer Acridone führen, indem man das Naphtol durch seine Homologen, ferner Resorzin, Hydrochinon, Pyrogallol etc. ersetzt.

Schliesslich ist noch bemerkenswert, dass A. Huber und A. Pictet[19]) bei starkem Erhitzen von Salicylanilid das Auftreten von Acridon wahrnahmen, was sie durch eine Umlagerung des Salicylanilids in Phenylanthranilsäure erklärten.

[19]) Ann. 271 S. 35 u. ff.

Experimenteller Teil.

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Synthese von 2,4-Dimethylacridon und 2,4-Dimethylacridin nach Graebe und Lagodzinski. Zu diesem Behuf wurde die m-Nitro-o-Brombenzoësäure bezw. m-Nitro-o-Chlorbenzoësäure mit m-Xylidin kondensiert. Die resultierende Nitroxylanthranilsäure gab durch Reduktion die Amidoxylylanthranilsäure. Letztere wurde durch Eliminierung der Amidogruppe in Xylylanthranilsäure übergeführt. Diese lieferte durch Kondensation 2,4-Dimethylacridon, das durch Reduktion in 2,4-Dimethylacridin verwandelt wurde.

Ausgangsmaterialien.

o-Brombenzoësäure.

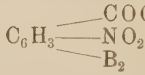
Zur Darstellung derselben wurde ein im Genfer Laboratorium ausgearbeitetes Verfahren benutzt[1]).

37,5 g kryst. Kupfervitriol, 108 g Natriumbromid, 70 g fein verteiltes Kupfer werden in einer Schale mit 35 g Schwefelsäure (sp. G. 1,8) und 300 g Wasser übergossen und 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Man giebt alsdann 21 g Anthranilsäure zu, kocht wieder auf und lässt in die siedende dunkelgefärbte Flüssigkeit aus einem Scheidetrichter 24 g Natriumnitrit, in 100 g Wasser

[1]) Ann. 276. 54.

gelöst, langsam hinzufliessen. Wenn ungefähr die Hälfte der Nitritlösung zugegeben ist, setzt man wieder 21 g Anthranilsäure und 100 g Wasser zu, kocht auf und lässt den Rest der Nitritlösung zutropfen. Man versetzt alsdann die braungefärbte Masse mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtriert ab und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure. Eine Probe des entstandenen Niederschlags soll mit wenig Wasser verdünnt sich klar und vollständig in Äther lösen. In diesem Falle filtriert man das Ganze und krystallisiert den Niederschlag aus heissem Wasser um. Die Säure ist alsdann sofort rein. Der Schmelzpunkt wurde bei 149° gefunden. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 65 %.

m-Nitro-o-Brombenzoësäure.



Die von Burghard zuerst dargestellte Verbindung[2]) wird nach Lagodzinski[3]) zweckmässiger auf folgende Weise erhalten. Man übergiesst in einem Kolben die o-Brombenzoësäure mit der 5fachen Menge rauchender Salpetersäure und erhitzt die Flüssigkeit ca. ¾ Stunden lang zum schwachen Sieden. Alsdann wird das Ganze in die 8fache Menge kalten Wassers gegossen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Der Schmelzpunkt wurde bei 178° gefunden.

o-Chlorbenzoësäure.

a) Aus Anthranilsäure.

Die o-Chlorbenzoësäure wird am zweckmässigsten aus Anthranilsäure dargestellt analog der vorzüglichen

[2]) Ber. 8, 560.
[3]) Priv.-Mittlg.

Methode von Erdmann[1]) zur Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin.

Das Verfahren wurde im Genfer Laboratorium[2]) ausgearbeitet. Man stellt sich zunächst eine Cuprochloridlösung her, indem man 12 g krystall. Cuprichlorid, 6 g Kupferspäne, 40 ccm reine Salzsäure und 5 ccm Wasser in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit vollständig hell geworden ist. Während diese Lösung lose bedeckt im Kolben abkühlt, wird die Diazotierung der Anthranilsäure vorgenommen.

25 ccm reine Salzsäure werden in ein Gemisch von 25 g Anthranilsäure und 120 ccm Wasser eingetragen und darauf 20 g Eis und weitere 25 ccm Salzsäure zugegeben. Die Temperatur der Flüssigkeit muss unter 0° bleiben. Nunmehr lässt man eine Lösung von 14 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unter gutem Umrühren aus einem Tropftrichter ziemlich schnell zufliessen. Einerseits hat man die erhaltene Kupferchloridlösung mit 50 g Eis gemischt in eine Schale oder einen Harnglastrichter gegossen und lässt unter gutem Umrühren die Diazolösung hinzulaufen. Unter heftigem Aufschäumen bildet sich sofort die o-Chlorbenzoesäure, die nun schnell zu Boden sinkt. Man saugt sie gut ab und trocknet sie auf dem Wasserbade. Die Säure ist sofort zur Nitrierung verwendbar. Schmelzpunkt 137°. Die Ausbeute schwankt zwischen 90 und 96 %.

b) Aus Chlortoluol.

Weniger einfach, aber billiger kann man die o-Chlorbenzoesäure aus dem o-Chlortoluol nach Lauenburg[3]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Da aber die Ausbeuten bei der Oxydation auch keine ge-

[1]) Ann. 275, 54.
[2]) B. 8, 580.

nauen Zahlen vorlagen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe einige Oxydationsversuche unternommen, die ich hier folgen lasse. Das hierzu verwandte Chlortoluol wurde nach der Methode von Erdmann aus o-Toluidin hergestellt.

1. 14 g Chlortoluol wurden mit 42 g Kaliumpermanganat und 500 ccm Wasser 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde zur Reduktion von etwa unverändertem Permanganat etwas Alkohol hinzugefügt und dann so lange destilliert, bis kein unangegriffenes Chlortoluol mehr übergeht. Es wurden 3 g zurückgewonnen. Die alkalische Lösung wurde abfiltriert, bis zu geringem Volumen (ca. 40 ccm) eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Man erhielt sofort reine und farblose o-Chlorbenzoësäure. Die Ausbeute betrug 7 g, was 64 % des verbrauchten Chlortoluols oder 51 % der Theorie entspricht.

2. 10 g Chlortoluol wurden mit 250 ccm Wasser und 15 g Permanganat am Rückflusskühler gekocht und 4 mal je nach Verlauf einer Stunde 5 g Permanganat zugesetzt. Hierauf verfuhr man weiter wie bei 1. 2 g Chlortoluol wurden zurückgewonnen. Die Ausbeute betrug 6,6 g. Es entspricht dies 83 % des verbrauchten Chlortoluols oder 67 % der Theorie.

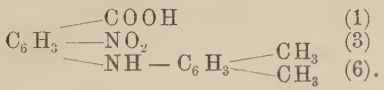
3. 13 g Chlortoluol wurden 4 Stunden lang mit 26 g Permanganat und 500 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht, dann weitere 13 g Permanganat zugesetzt und das Sieden noch 3 Stunden fortgesetzt. Im weiteren Verlauf wurde wie oben verfahren. Man gewann 2,5 g Chlortoluol zurück und erhielt eine Ausbeute von 9 g o-Chlorbenzoësäure, was 86 % des verbrauchten Chlortoluols oder 70 % der Theorie entspricht.

m-Nitro-o-Chlorbenzoësäure.

Die von Hübner dargestellte Verbindung wurde nach Lagodzinski durch 1—1¼ stündiges Kochen von 1 Tl. o-Chlorbenzoësäure mit der 5fachen Menge rauchender Salpetersäure (sp. G. 1,48) bis zum schwachen Sieden erhalten. Durch Eingiessen in kaltes Wasser wurde die Säure ausgeschieden. Die Ausbeute an so erhaltener roher Säure betrug ca. 95 %. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 150°—155°, wurde aber durch einmaliges Umkrystallisieren rein erhalten.

Einwirkung von m-Xylidin (a) auf m-Nitro-o-Chlorbenzoësäure.

Nitroxylylanthranilsäure.



Anfänglich benutzte ich zur Kondensation die Bromverbindung, ging aber später zur Chlorverbindung über, da dieselbe leichter herzustellen ist und die Reaktion mit ihr ebenso leicht von statten geht. Das Xylidin, das zur Verwendung kam, zeigte einen Siedepunkt von 212—214°. Das aus ihm hergestellte Acetxylid hatte einen Schmelzpunkt von 127°. Diese Zahlen entsprechen den Angaben für m-Xylidin (as). In einem Kolben mischt man einen Gewichtsteil Nitrochlorbenzoësäure und 2 Gewichtsteile Xylidin. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Reaktion, was an der auftretenden Erwärmung zu erkennen ist. Um sie zu Ende zu führen, erhitzt man noch 3 Stunden lang im Ölbade auf 150°

(Thermometer im Reaktionsgemisch). Nachdem die Masse etwas abgekühlt ist, digeriert man sie auf dem Wasserbade mit ziemlich viel verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Xylidin in Lösung zu bringen. Die ungelöst bleibende Nitroxylylanthranilsäure, welche als rotbraunes Pulver zurückbleibt, saugt man gut ab und behandelt sie dann mit verdünnter Ammoniak- oder Sodalösung. Dabei gehen fast alle Verunreinigungen in Lösung und die Säure bleibt wegen der Schwerlöslichkeit ihres Ammoniak- bezw. Natronsalzes zurück. Die Säure kann in diesem Zustande sofort zur Reduktion weiter verwandt werden. Zur völligen Reinigung löst man das Rohprodukt in viel kochendem, ammoniakalischem Wasser, filtriert und zersetzt mit Salzsäure. Die Nitroxylylanthranilsäure fällt dann fast rein in gelben Flocken aus. Zur Analyse krystallisiert man noch einmal aus Alkohol und einmal aus Äther um.

Wie die Verbrennung zeigt, ist die gewünschte Reaktion:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\Cl\end{cases} + C_6H_3NH_2(CH_3)_2 =$$

$$= C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\NHC_6H_5(CH_3)_2\end{cases} + HCl$$

erfolgt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	63,0 %	62,9 %
H	5,17 %	4,9 %
N	9,88 %	9,8 %

Die Xylylanthranilsäure bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 241°; doch tritt schon vor dem Schmelzen schwache Zersetzung ein. Sie ist kaum in

Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, ziemlich gut in heissem Alkali oder Ammoniak löslich.

Die Ausbeuten waren anfangs schlecht; insbesondere traten komplizierte Zersetzungsprodukte auf, deren Natur nicht ergründet werden konnte. Durch eine lange Versuchsreihe wurde jedoch nach der oben beschriebenen Methode eine Ausbeute von 80 % der Theorie erzielt.

Das *Kalisalz* wird erhalten durch Lösen der Säure in der berechneten Menge Kalilauge. Es krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten. Es ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
K	12,0 %	12,1 % (für bei 150° getr. Substanz)
H_2O	5,3 %	5,5 % (für lufttrockene Substanz).

Das *Baryumsalz* wird aus dem Ammoniaksalz hergestellt. Man löst die Säure in ammoniakalischem Wasser und vertreibt das überschüssige Ammoniak durch Sieden. Dann fällt man die Lösung mit Baryumchlorid. Das Salz fällt hierbei in feinen Nadeln aus, die man aus viel Wasser umkrystallisiert. Es enthält 5 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen über 100° verliert und dann die orangerote Farbe in zinnoberrot ändert. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem.

Die Analyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
für die bei 150° getr. Substanz	Ba	19,35 %	19,1 %
für lufttrockene Substanz	H_2O	11,3 %	11,1 %.

Reduktion der Nitroxylylanthranilsäure.

Die Reduktion der Nitroxylylanthranilsäure wurde auf 2 Arten vorgenommen:

1. Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

1 Gewichtsteil Nitroxylylanthranilsäure in etwa 8 Teilen Alkohol gelöst wird mit 3 Teilen Zinn und 8 Teilen konzentrierter Salzsäure in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktion ist zu Ende, wenn die Lösung ganz klar geworden und eine hellgrüne Farbe angenommen hat. Man filtriert heiss durch Asbest und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Krystallhäutchen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei, dem Zinndoppelsalz der Amidoxylylanthranilsäure. Aus der Mutterlauge kann man durch Abdampfen noch etwas Doppelsalz gewinnen. Das stark abgesaugte Salz trocknet man bei 100°.

Das *Zinndoppelsalz* der Amidoxylylanthranilsäure krystallisiert aus schwach salzsaurem Wasser in hübschen, zu Rosetten vereinigten Nadeln. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem, etwas salzsaurem Wasser und ferner in Alkohol löslich; in konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich.

Um das salzsaure Salz der Amidosäure zu erhalten, fällt man aus der stark verdünnten heissen Lösung des Doppelsalzes das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus. Dann filtriert man heiss und säuert stark mit Salzsäure an. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das salzsaure Salz der Amidosäure in gelbgrünen Nadeln aus, die sich beim Stehen an der Luft bald dunkel färben.

Die salzsaure Amidoxylylanthranilsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ NH_2HCl & (3)\\ NHC_6H_3(CH_3)_2 & (6)\end{cases}$$

bildet gelbe Nadeln, die sich in feuchtem Zustand leicht grünlich färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 245°; die Zersetzung beginnt jedoch schon bei 230°. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; ferner ist sie leicht löslich in Alkohol und unlöslich in konzentrierter Salzsäure.

Die Chlorbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

Gefunden	Berechnet
12,4 %	12,2 %.

Die Ausbeuten bei obiger Methode betrugen meist nur 50—60 %. Dieses verhältnismässig schlechte Resultat ist wohl darauf zurückzuführen, dass Zinn und Salzsäure zu stark reduzieren und wie bei der analogen Nitro-Brombenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}NO_2 & (4)^6)\\ Br & (2)\\ COOH & (1)\end{cases}$ in einem Teil der Nitroxylylanthranilsäure auch die Carboxylgruppe zerstören.

Als ein geeigneteres Reduktionsmittel erwies sich das Ferrosulfat.

2. Reduktion mit Ferrosulfat.

15 g Nitrosäure werden in einem 2-Literkolben mit 1 l Wasser und etwa 80—100 ccm Ammoniaklösung so lange im Sieden erhalten, bis fast alle Säure gelöst ist. Dies erfordert 1—2 Stunden. Dann fügt man noch einmal ca. 150 ccm Ammoniaklösung zu und giesst in die

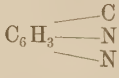
---

[6]) Alexejeff, Methodes de Transformation des Combinaisons organiques S. 47.

siedende Flüssigkeit eine konzentrierte wässrige Lösung von 100 g Ferrosulfat. Man schüttelt um und erhält noch etwa 20 Minuten im Sieden. Die Lösung muss noch deutlich nach Ammoniak riechen. Man filtriert nunmehr siedend heiss und übersättigt das Filtrat stark mit Salzsäure. Ein Teil des salzsauren Salzes scheidet sich dann sofort in Flocken aus; der Rest krystallisiert beim Erkalten in oft über centimeterlangen, prächtigen Nadeln, die meist etwas grünlich gefärbt sind. Man saugt das Salz gut ab und trocknet es auf dem Wasserbade. Die Ausbeute schwankt zwischen 80 % und 85 %, ist also bedeutend besser wie bei der ersten Methode. Diese Darstellung hat ausserdem noch den Vorzug, dass das lästige Ausfällen des Zinns wegfällt, und dass viel unreinere Substanz zur Reduktion verwandt werden kann.

Aus der Mutterlauge des salzsauren Salzes erhält man durch Ausfällen mit Natriumacetat in Flocken die freie

Amidoxylylanthranilsäure.



Dieselbe ist weiss, färbt sich aber unter dem Einfluss der Luft leicht dunkel, ist jedoch viel beständiger als das salzsaure Salz. Aus Alkohol krystallisiert sie in mikroskopischen Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht genau ermitteln, da schon vorher Zersetzung eintritt; er liegt bei etwa 242°.

Die Analyse der einmal aus Alkohol umkrystallisierten Säure ergab bei 100° getrocknet

	Gefunden	Berechnet
C	74,48 %	74,68 %
H	6,3 %	6,2 %.

Benzoylamidoxylylanthranilsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}-COOH & (1)\\ -NHCOC_6H_5 & (3)\\ -NHC_6H_3(CH_3)_2 & (6).\end{cases}$$

1 Mol. Amidoxylylanthranilsäure wird mit der 5fachen Menge Wasser und 1 Mol. Benzoylchlorid gemischt. Zu dem Gemenge setzt man überschüssige Natronlauge zu und schüttelt es stark, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Nach dem Ansäuern scheidet sich aus der Lösung die Benzoylamidosäure in Gestalt von gelben Flocken aus, die man zur Reinigung einigemal aus alkoholischer Lösung mit H_2O ausfällt. Der Körper hat chromgelbe Farbe, ist wenig in Eisessig, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 264—265°; hierbei tritt jedoch schon Zersetzung ein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab

	Berechnet	Gefunden
C	73,33 %	73,39 %
H	5,55 %	5,44 %.

m-Xylylanthranilsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}-COOH & (1)\\ -NH(C_6H_3[CH_3]_2) & (2).\end{cases}$$

Graebe und Lagodzinski[7]) haben eine spezielle Methode gefunden zur Elimination der Amidogruppe aus der Amido-Phenylanthranilsäure; sie giessen die diazotierte Lösung des salzsauren Salzes in eine stark salzsaure Zinnchlorürlösung. Alle anderen Versuche hatten schlechte Erfolge. Wie vorauszusehen, war diese Methode auch für die Xylylanthranilsäure anwendbar. Versuche, an Stelle des salzsauren Salzes das Zinndoppel-

[7]) Ann. 276. S. 35.

salz zu verwenden, gaben schlechte Ausbeuten. Ferner hat sich gezeigt, dass die Reaktion viel günstiger verläuft, wenn man das Diazotieren bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20—22°) statt unter Eiskühlung vornimmt.

Zu einer Lösung von 5 g salzsaurer Amidosäure in 100 ccm 50 % Alkohol und ca. 5 ccm konzentrierter Salzsäure lässt man unter gutem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 16 ccm 10 % Natriumnitritlösung tropfenweise aus einem Tropftrichter zufliessen. Die diazotierte Lösung giesst man dann in 50 ccm einer Lösung von 1 Gewichtsteil Zinnchlorür in 2 Volumteilen konzentrierter Salzsäure. Unter heftiger Stickstoffentwickelung bildet sich die Xylylanthranilsäure, die sich auf Wasserzusatz in gelben bis grünen Flocken ausscheidet. Man muss sorgsam auch den geringsten Überschuss an Nitrit vermeiden; es hängt hiervon sehr die Ausbeute ab. Dieselbe betrug an roher Säure 90—95 %.

Die völlig reine Xylylanthranilsäure ist silberweiss. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in siedendem 50 % Alkohol und setzt etwas Tierkohle zu. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat die Säure in feinen Nadeln aus. Zur Analyse muss man sie einigemale umkrystallisieren. Analog der Phenylanthranilsäure und dem Diphenylamin färbt sie sich leicht etwas. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. Sie löst sich in Alkohol, Äther und Benzol, kaum in Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$
C_{15}	74,3 %	74,6 %
H_{15}	6,3 %	6,2 %
N_2	6,1 %	5,8 %.

Das *Silbersalz* der Xylylanthranilsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOAg\\NHC_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}$$

erhält man aus der Ammoniaksalzlösung durch Ausfällen mit Silbernitrat, nachdem man vorher das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt hat. Es ist weiss, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ag	30,8 %	31,0 %.

2,4-Dimethylacridon.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_2\begin{matrix}CH_3\ (2)\\CH_3\ (4).\end{matrix}$$

Die Kondensation der Xylylanthranilsäure mit konzentrierter Schwefelsäure wollte anfangs nur schwer gelingen. Es scheint, dass sowohl unter dem sulfurierenden als dem oxydierenden Einfluss der konzentrierten Schwefelsäure sich Nebenprodukte bildeten. Nach mannigfaltigen Versuchen erwies sich die Anwendung einer Säure vom spez. Gewicht 1,8 am geeignetsten.

1 Teil Xylylanthranilsäure wird mit 9 Volumteilen Schwefelsäure (sp. G. 1,8) ca. 4—5 Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, so dass der ganze Kolben in das Wasserbad eintaucht. Nach dem Abkühlen giesst man den ganzen Kolbeninhalt in die 8 bis 10fache Menge Wasser. Das Acridon scheidet sich dann als gelbgrün gefärbter Niederschlag aus. Man saugt ihn ab und wäscht ihn zur Entfernung von etwa nicht angegriffener Säure kalt mit verdünnter Natronlauge. Die Ausbeute an diesem noch ziemlich unreinen Produkt betrug 85 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung löst man das Acridon in siedendem Alkohol und filtriert

die heisse Lösung in alkalisches Wasser. Das Acridon fällt dann in gelben Flocken aus, die man absaugt, gut auswäscht und trocknet.

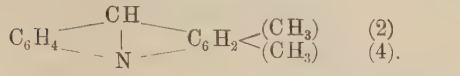
Das Dimethylacridon (2,4) löst sich in alkoholischer Kalilauge ziemlich leicht und wird daraus durch Wasser wieder ausgefällt. In Eisessig und Alkohol ist es in der Siedehitze ziemlich reichlich löslich. Seine alkoholische Lösung zeigt wie das gewöhnliche Acridon, dem es in jeder Hinsicht gleicht, eine äusserst intensive blaue Fluorescenz; dieselbe tritt besonders deutlich auf, wenn man eine Spur des Dimethylacridons mit Alkohol übergiesst. In Benzol und Äther löst es sich sehr wenig, dagegen ist es in heisser konzentrierter Salzsäure ziemlich löslich und fällt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Analysenrein erhält man es am besten durch Sublimation in schönen schwefelgelben Nadeln, die bei 294° schmelzen.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Acridons ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	80,7 %	80,5 %
H	5,8 %	6 %
N	6,27 %	6,12 %

Veranlasst durch die anfänglich schlechten Ausbeuten, habe ich auch die Kondensation der Xylylanthranilsäure mit verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr versucht. Ich erhielt hierbei einen blauen, zu einem Klumpen zusammengeballten Körper, der sich in Alkohol löst, jedoch nicht krystallisieren lässt; er wurde daher nicht weiter untersucht. Durch Reduktion mit Zinkstaub liefert er Dimethylacridin, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach ein Oxydimethylacridin vorliegt.

2,4-Dimethylacridin.



Durch Reduktion mit glühendem Zinkstaub geht das Dimethylacridon in Dimethylacridin über. Man thut gut, mit kleinen Mengen zu arbeiten.

1 g Acridon wird mit etwa 15 g Zinkstaub innig gemischt und in ein Verbrennungsrohr von etwa 30 cm Länge gegeben und dann noch etwa 5—6 cm lang reiner Zinkstaub vorgelegt. Man erhitzt nun zunächst die vordere Schicht zum schwachen Rotglühen und fährt dann allmählich mit dem Erhitzen fort, bis der ganze hintere Teil der Röhre im Glühen ist. Das Acridin sublimiert dann in dem vorderen kälteren Teil der Röhre als gelbbraun gefärbtes, fadenziehendes Harz. Man sprengt diesen Teil der Röhre ab und löst das Acridin in konzentrierter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Base in fast reinem Zustande aus; sie ist jedoch meist noch etwas bräunlich gefärbt. Zur weiteren Reinigung fällt man sie noch einigemale aus ihrer salzsauren Lösung aus. Wenn man hierbei die Lösung ziemlich verdünnt nimmt und das Ammoniak vorsichtig hinzufügt, scheidet sich das Acridin allmählich in ziemlich langen, fast farblosen Nadeln aus.

Das Dimethylacridin ähnelt in jeder Hinsicht dem gewöhnlichen Acridin. Es ist rein weiss, mit einem Stich ins Gelbe, färbt sich aber leicht etwas bräunlich. Es besitzt den charakteristischen Acridingeruch, jedoch nicht so stark wie das gewöhnliche Acridin; beim Erhitzen tritt er deutlich hervor. Eine Wirkung seiner Lösungen auf die Haut konnte nicht konstatiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°; einmal geschmolzen, erstarrt es bei 0° noch nicht wieder. Es löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Äther und sehr wenig

in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser. Krystallisation gelang nur auf oben angegebene Weise und aus Äther.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

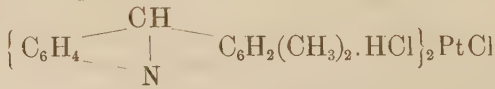
	Berechnet	Gefunden
C	86,95 %	87,04 %
H	6,3 %	6,5 %
N	6,8 %	7 %.

Salze des Dimethylacridins.

Das *Chlorhydrat*

krystallisiert aus der stark konzentrierten Lösung des Acridins in Salzsäure in gelben Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In stark verdünnter Lösung dissoziiert es etwas. Es ist leicht löslich in Wasser, insbesondere bei Gegenwart von etwas Salzsäure (nicht wie beim gewöhnlichen Acridin).

Das *Chlorplatinat*

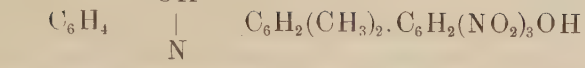


erhält man aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Platinchlorid als gelben krystallinischen Niederschlag. Er ist wenig löslich in kaltem und heissem Wasser, etwas leichter in Salzsäure, unlöslich in Alkohol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Platinbestimmung des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	23,9 %	23,8 %.

Das *Pikrat*

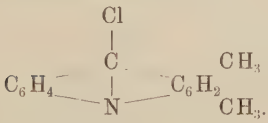


erhält man als gelben schwer löslichen Niederschlag, wenn man die Benzollösung des Acridins mit einer Benzollösung von Pikrinsäure versetzt. Es lässt sich aus Alkohol in Nadeln umkrystallisieren. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig bei 230°.

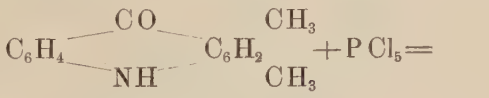
Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

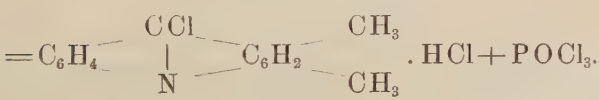
	Gefunden	Berechnet
C	57,5 %	57,8 %
H	3,9 %	3,7 %.

Chlordimethylacridin (9, 2, 4).



Durch Phosphorpentachlorid wird das Dimethylacridon in Chlordimethylacridin verwandelt:





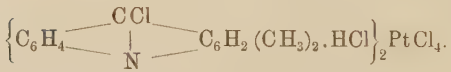
Man mischt gleiche Moleküle Acridon und Phosphorpentachlorid innig und fügt etwas Phosphoroxychlorid zu. Hierauf wird erst mässig in einem Kölbchen im Ölbade erwärmt und dann allmählich die Temperatur auf 120—130° gesteigert, bis sich fast alles Oxychlorid verflüchtigt hat. Nach dem Erkalten fügt man ver-

dünnte Salzsäure zu und zieht alles Chloracridon als Chlorhydrat aus. Aus dem Filtrat fällt man durch Ammoniak die Base, die man unter Vermeidung von Wärme aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erhitzen bildet sich nämlich immer ein Teil des Acridons zurück. Man erhält die Base so in fast farblosen Nadeln, die bei 108° schmelzen. Wie mit Alkohol, regeneriert auch mit Wasser das Chloracridin überaus leicht Acridon.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14,7 %	14,5 %.

Chlorplatinat des Chloracridins.



Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid das Chlorplatinat als schweren gelben Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21,8 %	21,5 %.

Hydrodimethylacridine.

Durch Reduktion des Dimethylacridins mit Natriumamalgam entstehen 2 Hydrodimethylacridine, die dem von Graebe[8]) beschriebenen „löslichen“ und „unlöslichen“ Hydroacridin entsprachen.

Man erwärmt einen Gewichtsteil Dimethylacridin mit 10 Volumteilen Alkohol und 4—5 Teilen 5prozentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler 3—4 Stunden

[8]) Ann. 158.

lang; dann destilliert man den Alkohol ab und zieht, nachdem man zur Entfernung etwa noch vorhandenen Acridins mit Salzsäure ausgewaschen hat, den Rückstand mit heissem Alkohol aus; das „lösliche“ oder Bihydrodimethylacridin geht dann in Lösung und das „unlösliche Hydrodimethylacridin“ bleibt zurück.

Das

Bihydrodimethylacridin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

scheidet sich aus der abgekühlten alkoholischen Lösung wieder aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in weissen, leicht etwas bräunlich gefärbten Blättchen. Das Hydroacridin oxydiert sich äusserst leicht wieder zu Acridin; dies erfolgt schon teilweise beim Trocknen im Exsiccator. Aus diesem Grunde war auch eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich, er wurde bei ungefähr 80° gefunden. Durch konzentrierte Salzsäure, Silberoxyd etc. erfolgt gleichfalls die Rückbildung von Acridin.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	86,1 %	85,9 %
H	7,2 %	7,0 %

Das

unlösliche Hydrodimethylacridin,

dessen Konstitution unbekannt ist, stellt einen weissen Körper dar, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und einen Schmelzpunkt von 155°—156° zeigt.

Die beschriebenen Hydrodimethylacridine können auch direkt aus dem Dimethylacridon gemischt mit Dimethylacridin durch Reduktion mit Natriumamalgam er-

halten werden. Man erwärmt zu diesem Zwecke 1 Gewichtsteil Acridon in 20—30 Volumteilen alkoholischem Kali und 10 Gewichtsteilen 5 % Natriumamalgam 3 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann dampft man den Alkohol ab und verfährt zur Trennung der 3 Körper, ganz wie dies bei der Reduktion des Acridins geschehen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Graebe im chemischen Universitätslaboratorium zu Genf im Herbst 1892 begonnen und dort zum grössten Teile ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Graebe meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das warme Interesse und die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die er meinen Untersuchungen schenkte. Ebenso danke ich Herrn Dr. Lagodzinski für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich unterstützte.

Vollendet wurde die Arbeit im Sommersemester 1893 im I. chemischen Institut zu Berlin.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. Fischer, und seinem Assistenten, Herrn Dr. Pulvermacher, für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Verschiedenheit der Fumar- und Maleïnsäure ist durch Annahme von Stereoisomerie zu erklären.

II.

Die chemische Forschung ist im Begriffe, das Wesen der Materie zu ergründen.

III.

Die naturwissenschaftliche Forschung wird nie im Stande sein, das Wesen der Lebensvorgänge zu erkennen.

Vita.

Natus sum Victor Kaufmann, in urbe quae vocatur Stuttgart, die IV. mensis Septembris anni MDCCCLXXI patre Arminio, quem morte mihi ereptum lugeo, matre Fanni, e gente Engel, quam superstitem esse gaudeo. Fidei addictus sum mosaïcae.

Primis litterarum elementis imbutus institutum quod vocant reale Stuttgartense frequentavi. Hanc scholam maturitatis testimonio praeditus reliqui autumno anni MDCCCLXXXX.

Deinde per septem semestria in universitatibus Berolinensi et Monacensi et Genevensi studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis. Exercitationibus chemicis in laboratoriis harum universitatum per sex semestria interfui.

Docuerunt me viri illustrissimi: de Baeyer, du Bois-Reymond, Fischer, Friedheim, Gabriel, Graebe, Guye, Klein, Krüss, Kundt, Landoldt, Lommel, Rammelsberg, Rod, Wichelhaus, Zeller.

Exercitationibus chemicis, physicis, mineralogicis in laboratoriis interfui virorum praeclarissimorum: de Baeyer, Duparc, Fischer, Graebe, Lommel, Rammelsberg. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas.